金属涂层光纤制备方法与性能研究进展

赵劲凯,汪 洪,贾金升,孙 勇,孔 壮,刘 波,杨亮亮,王一苇
(中国建筑材料科学研究总院有限公司,绿色建筑材料国家重点实验室,北京 100024)

摘要:金属涂层光纤适用于极端环境下的探测与信息传输。目前,金属涂层光纤研究主要聚焦于:(1)不同制备方法,包括化学镀法、电镀法、溅射法、蒸镀法和熔融金属法的具体制备工艺,比较不同工艺参数对金属涂层质量的影响;(2)金属涂层光纤涂层质量、力学性能和宏弯损耗性能的表征评价方法;(3)金属涂层光纤的应用场景。本文综述了金属涂层光纤制备方法和性能的研究进展,总结了金属涂层光纤目前存在的问题,为金属涂层光纤今后的科学研究和发展提供参考。

关键词:光纤; 金属涂层; 制备方法; 化学镀; 性能; 应用
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3745-11

Research Progress on Preparation Method and Property of Metal Coated Optical Fibers

ZHAO Jinkai, WANG Hong, JIA Jinsheng, SUN Yong, KONG Zhuang, LIU Bo, YANG Liangliang, WANG Yiwei
(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Metal coated optical fibers are suitable for detection and information transmission in extreme environments. At present, the research on metal coated optical fibers mainly focuses on: (1) the different preparation methods, including electroless plating, electroplating, sputtering, evaporation and molten metal method, and comparing the effects of different process parameters on metal coating quality; (2) characterization and evaluation methods of metal-coated optical fiber coating quality, mechanical properties, and macrobending loss performance; (3) application scenarios of metal coated optical fibers. This paper reviewed the research progress of the preparation methods and properties, summarized the current problems, and provided references for the scientific research and development of metal coated optical fibers.

Key words: optical fiber; metal coating; preparation method; electroless plating; property; application

0 引 言

光导纤维(以下简称“光纤”)是利用光的全反射原理来传输信号的光学器件。自 1966 年“光纤之父”高锟提出光纤可以用于通信传输以来,光纤及光纤技术得到了前所未有的发展[1],目前在通信工程[2]、航空航天[3]、石油化工[4]、医疗[5]、桥梁检测[6]和电力传输[7]等领域都得到了广泛的应用。

光纤结构由纤芯、包层和涂覆层三部分构成,光纤结构示意图如图 1 所示,其中纤芯折射率大于包层折射率,纤芯和包层共同组成波导结构。涂覆层是光纤的保护层,能增强光纤的机械性能和抗弯曲性能[8]。

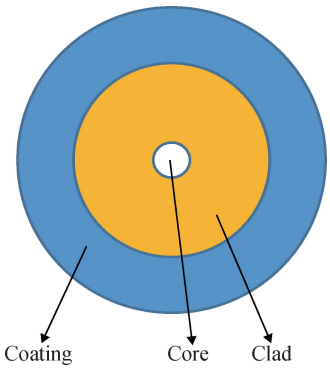

图 1 光纤结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of optical fiber structure

收稿日期:2022-08-09;**修订日期**:2022-09-24
作者简介:赵劲凯(1997—),男,硕士研究生。主要从事特种光纤的研究。E-mail:1292349826@qq.com
通信作者:汪 洪,教授级高级工程师。E-mail:hongwang2@sjtu.edu.cn

目前主流的涂覆层主要有丙烯酸树脂涂层、耐热硅胶涂层和聚酰亚胺涂层,其中丙烯酸树脂涂层光纤应用最为广泛[9],工作温度为 -40 ~ 85 ℃;耐热硅胶涂层光纤[10]可在 200 ℃的空气环境下长时间稳定使用,同时在高温下衰减附加值以及涂层失重率均较低;聚酰亚胺涂层光纤[9]可在 300 ℃的空气氛围下长期使用,在 300 ~ 400 ℃下可短期使用,同时在高压及真空的条件下也能保持使用。但在更高的使用温度与更严苛的使用环境中,如海洋环境中的温度传感[11],核工业中进行热核反应堆的等离子体诊断[12],有机物涂层就不再适用,因此需要耐更高温度的涂层。金属及合金通常有较高的熔点,可以制备金属涂层光纤来满足应用需求。

金属涂层光纤应用领域包括:冶金过程中高温环境下的温度探测,高温油气井中的传感探测,低温环境下的温度探测,高真空或高压环境下的使用,航空航天和船舶领域[13]以及发动机传感器和燃料成分检测器[14]等。

1 金属涂层光纤的制备方法

金属涂层光纤制备方法分为化学镀法、电镀法、溅射法、蒸镀法和熔融金属法,下文将分别进行介绍。

1.1 化学镀法

化学镀法是利用还原剂将溶液中的金属离子还原,从而在工件表面沉积金属镀层的一种镀膜方法[15-16]。由于光纤材料的特殊性,想要在光纤表面得到性能优良的金属镀层,需要对光纤进行预处理。光纤的预处理过程包括去保护层、除油、粗化、敏化和活化,这些预处理过程能改善裸光纤表面吸附金属的能力,为其表面进一步金属化做准备[17]。预处理是化学镀工艺中的关键步骤,化学镀镀层质量的好坏很大程度取决于预处理准备是否充分。

1.1.1 去保护层

光纤的涂覆层通常为丙烯酸树脂、耐热硅胶和聚酰亚胺等,在化学镀前需要将其去除。去除方法可分为物理方法和化学方法。物理方法是使用剥线钳或手工刀具对涂覆层进行剥除,该方法通常难以完全剥除涂覆层,光纤表面容易留存肉眼难以观察到的涂覆层残余物,且光纤本身脆弱,容易折断。张文禹[18]使用多次剥除和超声波水洗结合的方法得到表面均匀光亮的裸纤。化学方法是使用强酸、强碱和丙酮等化学试剂,通过化学反应去除涂覆层。使用化学方法可以有效去除光纤涂覆层,去除后光纤表面平整,不会对光纤表面造成损伤。

1.1.2 粗化

为了增强光纤基体和金属镀层的结合力,需要使用强酸或强碱对光纤表面进行腐蚀,使光纤表面具有一定的粗糙度。未粗化或粗化时间过短[19-20]容易导致镀层与光纤表面结合力差;粗化时间过长[21]容易导致光纤的损耗增大,并且处理不当容易导致光纤断裂,因此,要选择合适的粗化时间,以获得结合力强、形貌良好的镀层。粗化后,光纤表面完整的硅氧四面体结构遭到一定程度的破坏,导致光纤表面与水接触时容易形成水膜,因此研究者[18-19]提出可以使用热处理去除水膜以增强镀层的结合力和完整性。

1.1.3 敏化和活化

敏化处理是使具有一定吸附能力的制件表面吸附一些易氧化的物质(敏化剂),而后在活化处理时,吸附的敏化剂被氧化,活化剂被还原成催化晶核,吸附在光纤表面,为化学镀提供必要的条件。化学镀法通常使用氯化亚锡盐酸溶液作为敏化剂,使粗化后的光纤表面吸附一层有还原性的二价锡离子,以便进行活化处理。光纤化学镀镍通常选用钯离子活化法,活化的目的是将钯离子还原成钯,并呈粒状微粒沉积在光纤表面,从而为金属在光纤表面沉积提供形核结晶中心,使化学镀镍顺利进行。旷戈等[22]比较了钯活化、银活化和钯银活化对化学镀效果的影响,认为钯银活化效果最佳,获得的镍镀层完整光滑,成品率高,但氯化钯溶液价格昂贵,使得化学镀成本提高,不利于化学镀法的推广。戴兴[23]采用成本较低的硝酸银与三乙醇胺混合溶液作为活化剂,也获得了高质量的化学镀镀层。

早期关于化学镀法的研究主要集中在工艺优化。2003 年,李小甫等[24]成功在光纤表面实现化学镀镍,分析了钯活化对于光纤表面化学镀镍的重要性,并提出可以对粗化、活化后的光纤进行热处理以提高可镀性。2005 年,李小甫等[25]又研究了光纤表面镀镍磷合金的工艺,通过正交试验确定了镀液组成及最佳工

艺,认为次亚磷酸钠是影响镍磷合金镀层附着力的主要因素,最终确定了以硫酸镍、次磷酸钠、硼酸和丙酸为主要成分的化学镀镀液配方,此镀液稳定性良好,获得的镀层光亮度高。目前化学镀法可应用的金属种类很多,但镍仍是使用最多的金属[19]。化学镀镍的特点包括[21]:镀层均匀、硬度高、耐磨耐蚀性能好、可焊性好和具有电磁屏蔽性能等。

化学镀法是一种方便的镀膜方法,但化学反应速率通常不易调控,导致制备的薄膜通常精度较低,因此对于厚度要求精确控制的器件,该方法不可行[23]。化学镀前光纤的预处理工艺复杂,去除保护层容易导致裸露的光纤折断,增加了试验难度。使用粗化工艺对光纤表面进行腐蚀又容易导致光纤力学性能的降低。因此,化学镀法难以实现光纤表面长距离连续金属涂覆。即使存在上述缺点,化学镀法依旧是应用最为广泛的光纤表面金属涂层制备方法。

1.2　电镀法

电镀是利用电解原理在某些固体表面沉积一薄层金属或合金的过程。电镀是以含有镀层金属离子的盐溶液为电镀液,以待镀导电基体为阴极,基于电解的作用,让镀液当中的金属阳离子沉积在阴极表面形成镀层的表面加工处理技术[26]。电镀要求待镀件有一定的导电性,因此对光纤表面进行电镀处理时,通常与化学镀、磁控溅射等方法相结合。其中化学镀结合电镀法研究很多,即使用化学镀法在光纤表面镀一金属过渡层后,再电镀同一种或不同种金属镀层。

早在 1998 年,迟兰州等[27]先化学镀镍再电镀镍钴合金,最终获得灰色半光亮的镀层,且该镀层具有一定的磁致伸缩性能。随后,研究者们开展了更多关于化学镀结合电镀来在光纤表面制备金属涂层的研究。2004 年,旷戈等[22]通过化学镀镍与电镀金的方法成功制备镀金光纤。2006 年,卫云鸽[28]通过化学镀镍结合电镀镍钴在光纤表面制备了厚度为 15 ~ 20 μm 的电镀镍钴合金层。

目前电镀可应用的金属种类很多,研究者们在光纤表面制备了电镀镍、镍钴合金、铜、锌和锡等金属镀层。其中对电镀镍的研究最多,研究确定的电镀镍镀液的主要成分为硫酸镍、氯化镍、硼酸和十二烷基磺酸钠。电镀获得的镀层大部分光滑致密且缺陷较少。化学镀结合电镀是比较成熟的金属涂层制备工艺,制备的光纤传感器与普通光纤传感器相比,具有体积小、测量范围大、测量精度高、安装方便、结构牢固和性能稳定等优点[29]。电镀镀层较厚,可达百微米级。但电镀存在镀液污染环境的风险[30],电镀和化学镀产生的应力容易使光纤光栅谐振谱[31]产生双峰或多峰、较严重的谱带展宽和峰值损耗等问题,因此,电镀工艺仍有改进空间。

1.3　溅射法

溅射法是在高压和高真空作用下,利用气体辉光放电产生的正离子在电场作用下高速轰击靶材,使靶材原子获得足够的能量从靶材表面逸出,并沉积在基底材料表面的一种物理气相沉积方法。随着技术的不断成熟,溅射法得到了发展,磁控溅射镀膜不仅具有操作简单、对环境无污染和低温溅射等特点,而且制备的样品性能优良,膜层结构均匀致密,薄膜与基材的结合强度高。

1997 年,Fox 等[32]利用磁控溅射法在光纤光栅表面沉积钛和铂电阻涂层,又利用磁控溅射法在光纤光栅表面沉积一层氧化锌制备压电传感光纤光栅,最终得到的光纤光栅传感器具有良好的应变传感性能。2001 年,Li 等[33]在光纤光栅表面先后溅射一层薄钛膜和镍膜后再电镀镍,制备的金属化光纤光栅具有良好的温度传感性能。2010 年,顾昌庆等[34]利用磁控溅射法在光纤表面镀金属膜,通过大量的镀膜试验,分析了金属的物理性能,包括弹性模量、热延展率和泊松比对热应力的影响,研究认为,为了减小金属涂层光纤中的热应力,金属材料的弹性模量、热延展率和泊松比应当减小,并且金属镀层的厚度应选择合适的值。溅射法获得的镀层厚度通常较薄,微米级厚度的镀层通常所需的时间较长,并且对真空度要求较高,虽然可以在一定长度光纤表面实现金属涂层制备,但成本较高并不适合推广。溅射法可用来镀金属过渡层,再结合电镀来获取较厚的金属镀层。

1.4　蒸镀法

蒸镀法是通过加热蒸发靶材,或使用电子束加速轰击靶材,从而在衬底上沉积薄膜的方法。与电镀法和化学镀法相比,蒸镀法能够制备出更均匀、更致密的薄膜[35]。蒸镀法具有镀层纯度高、质量好和厚度可准确控制的优点,但是存在工艺重复性较差、镀层附着力小和在蒸镀过程中耗材量大等问题[36]。

2012 年,Sekar 等[37]采用闪蒸法在光纤表面分别镀 80 nm 的铝和铅,并测试从室温到 300 ℃范围内光纤光栅温度灵敏度的变化,结果表明:镀金属的光纤光栅比裸光纤光栅有更高的灵敏度,并且在 170 ℃以下时,镀铝光纤光栅的敏感度更高;温度高于 170 ℃时,由于铅发生相变,镀铅光纤光栅敏感度更高。2016 年,Dyshlyuk 等[38]通过电子束沉积在光纤包层外沉积了一层纳米厚度的银膜,制备用于折射率测量的等离子体共振传感器。

1.5　熔融金属法

熔融金属法指以光纤穿过熔融金属液的形式,在光纤表面直接涂覆一层金属的方法。熔融金属法具有操作简单、成本低、涂覆速度快和生产能力强的特点。与上述几种方法相比,熔融金属法最大的优势在于可以实现在光纤拉丝过程中进行在线金属涂覆,其在线涂覆装置如图 2 所示。

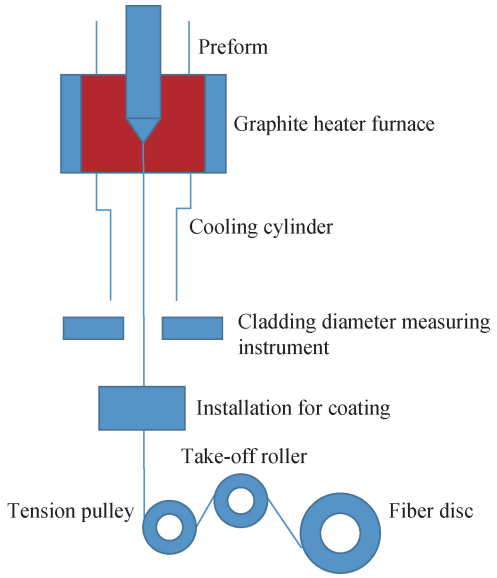

图 2　金属在线涂覆装置示意图[46]

Fig. 2　Schematic diagram of on-line metal coating device[46]

早在 20 世纪 60 年代,Arridge 等[39-40]就分析了熔融金属涂覆,包括两个阶段:第一阶段为内涂覆层的形成,当光纤进入熔融金属液时,在较高的拉丝速度下光纤可以保持在一个金属熔点以下的较低表面温度,使得金属液在光纤表面凝固形成内涂覆层;第二阶段为外涂覆层的形成,内涂覆层形成后,光纤被熔融金属进一步润湿,光纤表面形成额外的涂覆层,该涂覆层即为外涂覆层。1998 年,Seo 等[41]基于 Arridge 等[39-40]的理论,设计了熔融金属法的三维传导模型,并根据模型成功制备了锡涂覆光纤。2011 年,美国 Fiber Guide 公司[42-43]推出了可在极端环境下可靠使用的金属涂层光纤,该金属涂层光纤为镀金、镀铝光纤,其中,镀金光纤使用温度可达 700 ℃,镀铝光纤使用温度可达 400 ℃。据报道,该光纤不仅保留了光纤的机械强度,还可以承受静态疲劳。其他公司推出的金属涂层光纤产品见表 1。2017 年,Scurti 等[44]利用熔融金属法在光纤表面制备了 InBi 合金和 PbSn 合金低熔点金属涂层,低熔点金属涂层在光纤周围完全包覆。

表 1　不同公司金属涂层光纤产品

Table 1　Metal coated optical fiber products from different companies

Origin	Company	Coating material
America[43]	Fiber Guide	Au, Al
Germany	Art Photonics	Cu, Al
Russia	FORC-Photonics	Cu, Al
Canada	IVG Fiber	Cu, Al

早在 1992 年,国内王友军等[45]就采用熔融金属法制备出具有良好机械性能、高耐热性能、较好温度灵敏度和抗振动干扰能力的金属涂层光纤,但并没有后续工作的报道。2021 年,李好等[46]成功研制了镀铝光纤,该光纤形貌良好,表面光滑无缺陷,涂覆均匀并且厚度一致,为金属涂层光纤的批量生产问题提供了解决方案。

目前可用于熔融金属法的金属种类较多,熔点较低的有锡、铟铋合金和铅锡合金等,熔点较高的有铝、金和铜等。用于熔融金属法涂覆的金属熔点通常低于光纤的软化点[30](在 1 400 ~ 1 500 ℃)。由于可以实现在金属拉丝过程中制备金属涂层光纤,熔融金属法是目前用于生产连续长距离金属涂层光纤的最为合适的方法。但金属熔体具有表面张力大、黏度小的特点,在制备过程中容易出现挂珠等现象[47],因此需要对拉丝工艺与涂覆工艺进行严格控制。

综上所述,用于制备金属涂层光纤的化学镀法、电镀法、溅射法、蒸镀法和熔融金属法的优缺点如表 2 所示。

表 2　制备金属涂层光纤不同工艺的优缺点

Table 2　Advantages and disadvantages of different processes for preparing metal coated optical fibers

Method	Advantage	Disadvantage
Electroless plating	The coating has uniform thickness, good wear resistance and good corrosion resistance[21]	The rate of chemical reactions is not easy to control and the films are usually less precise[23]
Electroplating	Most of the coating is smooth and dense with few defects[28]	Risk of environmental pollution from plating solution and requires metal plating on surfaces[30]
Sputtering	The coating has excellent performance and the film structure is uniform and dense[34]	The thickness of the coating is usually thin, the vacuum requirement is high and the cost is high
Evaporation	The coating has high purity, good quality and the thickness can be controlled accurately[35]	The process repeatability is not good enough and the amount of consumables is large[36]
Molten metal method	Long-distance continuous coating is possible	Need to strictly control the fiber drawing process[47]

2　金属涂层光纤的性能

2.1　金属镀层结合力

光纤是无机非金属材料,与金属材料物理性质相差较大,研究者们对光纤与金属涂层的结合力进行了相关研究,以评价镀层质量。光纤与金属镀层的结合力测试方法通常为刀片刻划和热震法[48],其中热震法为把镀镍光纤置于 250 ℃环境下保温 1 h 后,迅速拿出放入 0 ℃的冰水中 1 min,观察镀层的变化。白立晓[20]、姜德生等[49]和殷燕子[50]都采用热震法对光纤与金属镀层的结合力进行了评价。除上述方法外,旷戈等[22]用 3M 胶带粘住光纤,撕下,连续重复三次,光纤镀层的附着力未脱落为合格。

2008 年,姜德生等[49]将镀镍光纤在 250 ℃条件下热处理 3 h,待自然冷却后发现光纤与金属镀层的结合力提高了 20%,硬度有所提高但塑性降低。2016 年,张银亮等[51]采用磁控溅射法在裸光纤表面分别沉积银和钛作为粘接层,之后再电镀上一层镍,利用磁控溅射法制备的粘接层形貌完好,且与电镀镍涂层结合良好。他们认为钛为亲氧性金属,与氧的亲和力较强,所以钛与 SiO_2 的结合性能比银与 SiO_2 的结合性能更好。因此,钛粘结层金属涂层/光纤的界面剪切强度比银粘结层金属涂层/光纤的界面剪切强度高。

2.2　金属镀层表面质量及均匀性

金属镀层表面质量及均匀性是影响金属涂层对光纤保护效果的重要因素。研究者通过光学显微镜和扫描电子显微镜观察金属涂层光纤的侧面及截面,对镀层的厚度及形貌进行分析。经粗化、敏化和活化后,再通过化学镀和电镀的方法制备的金属涂层,通常表面光滑明亮,并且致密连续均匀,整体缺陷很少。除把金属涂层光纤切断后直接截面形貌观察外,Scurti 等[44]、殷燕子[50]和张银亮等[51]把光纤镶嵌于树脂中,待树脂固化后通过砂纸打磨、抛光等方法制备出表面光滑的试样,再观察分析金属镀层光纤的截面形貌。Scurti 等[44]通过截面观察发现其制备的金属涂层光纤存在涂层厚度不均匀、光纤与金属涂层同心度差等现象。

2.3　力学性能

光纤强度是光纤的重要物理机械性能,光纤强度直接影响到光通信系统的可靠性。光纤的理论强度很高,但水的侵蚀会导致光纤强度急剧降低[52-53]。金属涂层可以对光纤起保护作用,研究者们对金属涂层光纤的力学性能也进行了研究。施晓红[47]认为,熔融金属涂覆工艺的影响因素包括光纤的张力、金属液的温度、涂覆时金属的液位和光纤的拉丝速度。她提出了镀锡光纤锡涂层对光纤的强化机理,主要包括两方面:一方面是金属涂层的封闭性对光纤起到保护作用,能隔离水和其他对光纤有破坏性的物质;另一方面是金属锡与光纤的线膨胀系数差别较大,在冷却过程中收缩的幅度不一致,导致锡包层对光纤产生了收缩力,这个收缩力会对光纤强度(特别是弯曲强度)产生大的影响。

由于化学镀等方法制备的金属涂层光纤长度通常较短,研究者们通过调整标距段长度设计了光纤断裂强度测试方法。殷燕子[50]将光纤的两端用碳毡增强,并将增强端分别夹持在微型电子万能试验机的上下夹口内进行拉伸,夹具之间的光纤长度为 200 mm,拉伸速度为 6 mm/min,抗张试验机为垂直方向,光纤强度值为光纤断裂下的应变值。杨珂[54]把光纤粘接在铝片上,待粘结剂凝固之后,将铝片分别放入拉伸机的上下两个夹头中,通过调整铝片的位置使光纤处于垂直状态,试验所选用的光纤拉伸标距为 100 mm,加载速率为 3 mm/min。

2005 年,Shiue 等[55]结合理论和试验研究了镀层厚度和粗糙度对镀镍光纤机械强度和热致应力空洞的影响,试验结果表明:当镀层厚度不超过 65 nm 时,镀层粗糙度基本不变;当镀层厚度超过 65 nm 时,镀层粗糙度随着镀层厚度的增大而增大;当镀层厚度不小于 308 nm 时,镍镀层的粗糙度相对较大。为了提高镀镍光纤的抗拉强度,镀层厚度应超过 65 nm。2019 年,杨珂[54]研究了金属化光纤光栅抗拉强度及其低温传感特性,在光纤光栅表面化学镀镍后,比较化学镀镍与电镀镍发现,由于预处理的强酸性环境,化学镀镍后的平均断裂抗力(8.42 N)小于丙酮浸泡去除保护层后的裸光纤平均断裂抗力(14.93 N),而电镀镍得到的光纤平均断裂抗力(14.88 N)要远高于化学镀镍得到的光纤。

2.4 宏弯损耗性能

光纤由于在远距离信号传输中易发生弯曲而产生损耗,从而增加传输附加损耗,被认为是光通信系统中对信号传输十分不利的因素[56]。宏弯损耗是衡量光纤性能的关键性指标之一,对光纤通信系统的传输距离、传输稳定性和可靠性起着决定性作用。利用光纤的宏弯损耗特性能够研发光纤宏弯器件,研究光纤宏弯损耗特性能够促进光纤通信技术、光纤传感技术和光电子器件的发展[57]。在光纤表面制备金属涂层后,金属涂层对光纤起到保护的作用,但金属涂层对光纤的宏弯损耗特性有较大影响。2015 年,彭星玲[58]在光纤表面制备镍镀层后研究其宏弯损耗性能,建立了带复折射率涂覆层单模光纤宏弯损耗理论模型,并通过试验发现镍涂层光纤宏弯损耗对温度的响应是单调的,镍涂层光纤具有较高的温度分辨力。

3 金属涂层光纤的应用

3.1 温度传感

光纤传感器具有体积小、质量轻和可埋入性良好等优点。光在光纤中传播时,光的特征参量如振幅、相位、偏振态和波长等因外界温度的变化而发生变化,因此可将光纤用作传感器元件来进行温度传感。在光纤光栅表面制备金属涂层后,可以提高其温度灵敏度,并且可以扩大其温度测量范围。

2006 年,张文禹[18]通过正交试验优化了化学镀镍、电镀镍的工艺,最终成功制备出焊接性能好、光亮度高的镍镀层,并且通过研究发现电镀镍增厚封装光纤光栅传感器的温度传感系数明显优于黏胶封装的光纤光栅传感器。2012 年,姜智超[59]使用化学镀与电镀结合的方式在光纤光栅表面镀镍,通过理论和试验分析,认为在光纤光栅化学镀与电镀的过程中,光纤栅表面会受到压应力的作用导致其中心波长减小,进行温度传感测试后发现镀镍后光纤光栅温度灵敏度提高了近 2 ~3 倍。2018 年,Li 等[60]在光纤光栅表面使用化学镀法制备镍涂层,再使用电镀法制备镍、铜、锌和锡涂层,制备出的镍涂层、铜涂层、锌涂层和锡涂层光纤光栅在低温环境下的温度灵敏度分别是裸光纤光栅的 1.5 倍、2.0 倍、2.5 倍和 3.0 倍。2018 年,江建峰[61]在光栅表面化学镀镍和化学镀铜,建立了分析金属涂层光纤光栅温度传感的数学模型,计算结果和试验结果相比较,误差低于 9.75%。

将传感元件埋入结构基体中,利用传感元件对基体的状态参数进行实时测量以检测基体状态,并及时对基体进行调整的结构称为智能结构。除对金属涂层光纤的温度传感特性进行理论研究和测试之外,研究者还把金属涂层光纤嵌入水泥砂浆、钢材等中,并对嵌入后的智能结构的温度传感性能进行研究。2006 年,Sandlin 等[62]通过银镜反应在光纤光栅表面制备薄层银,再通过电镀的方法在光纤表面制备镍镀层,通过此工艺制备的金属嵌入式光纤传感器尤其适用于恶劣环境,工作温度高达 600 ℃,并且与金属钎焊后发现光纤光栅反射峰保持了良好的形态。2007 年,宋路发[63]把镀镍光纤光栅封入水泥砂浆中并测试其温度传感特性,发现其波长随温度变化具有良好的线性和重复性。2009 年,Li 等[64]把金属化后的光纤光栅嵌入铬锰钢部件后,温度灵敏度有一定提高。2011 年,兰健[65]通过真空感应熔炼炉将熔融的 Sn-10Al 合金与镀镍光纤光栅熔铸在一起,制备成型金属基复合传感器,测试结果表明新型传感器对温度和压力的反应比裸光纤传感器高得多,其温度传感灵敏系数要比裸光纤光栅传感器高出将近 2 倍。2011 年,Alemohammad 等[66]在光纤表面镀金属制备嵌入式传感器,热循环测试结果显示响应呈线性趋势,这与基于光纤光栅光弹性和热光学特性建立的光力学模型的建模结果一致,该线性响应特性也表明了表面镀层的完整性,即没有裂缝、孔隙和分层等缺陷。2016 年,Hsiao 等[67]发现,裸光纤光栅传感器参数在 500 ~650 ℃时消失,表明此时传感器已经失效,而涂覆了 CrN 涂层的光纤光栅仍可正常运行,并且涂覆 CrN 的光纤光栅灵敏度为 14 pm/℃,该值高于裸

光纤光栅。2017 年,王裕波[68]将金属化后的光纤光栅激光焊接封装在银铜箔的表面,测试其热压传感性能发现,焊接封装后的光纤光栅温度灵敏度是裸光纤光栅的 1.76 倍,并且在常温下激光焊接封装光纤光栅稳定性稍差,可能是由于在焊接封装过程中银铜共晶合金发生变形致使整个传感器结构有残余应力。

3.2　应力/应变传感

光纤传感器的应力传感原理为:当应力变化时,光纤有效折射率由于弹光效应和光栅周期的伸缩而发生变化,谐振波长也随着参数改变而发生漂移[69]。光纤可用于对器件的应力/应变进行传感检测,研究者们对制备金属涂层后的光纤器件的应力/应变传感也有一定研究。2005 年,Lo 等[70]基于光纤光栅设计了一种用于测量低膨胀镍合金块热膨胀系数的非热应变仪,用化学镀法在光纤表面制备了约 5 μm 的铜涂层,最终制备的非热应变仪的布拉格波长不会随着环境温度的变化而变化,只会随着光纤光栅上的机械应变的变化而变化,可用于对器件机械应变的检测。2011 年,Hu 等[71]先在光纤表面沉积 100 nm 的银,再电镀 12 ~ 15 μm 铁碳合金传感膜,成功制备出用于钢腐蚀监测的光纤光栅传感器,但该传感器对于金属薄膜的腐蚀很敏感,并且光纤本身十分脆弱,容易导致传感器失效。2012 年,殷燕子[50]设计了一种内层为化学镀镍层,外层为紫外光固化纳米二氧化硅/环氧丙烯酸酯/聚氨酯丙烯酸酯杂化材料的双涂层结构传感器涂层,把该涂层涂覆在光纤光栅后埋入复合材料中,用以监测热压罐成型碳纤维环氧树脂复合材料的固化成型过程的温度和表面应力,结果表明双涂层传感器可以完整监测复合材料弯曲直至材料失效的整个过程,而无涂层传感器在材料失效之前就已经失效。

3.3　气体检测

基于金属涂覆的光纤表面等离子体共振技术是近些年来发展迅速、应用前景较好的一种先进技术。在该传感技术中,通过检测传感器金属表面折射率的变化来研究其特性。利用光纤等离子体共振技术与金属氧化物相结合,制备金属/金属氧化物涂覆光纤可以实现光纤气体传感。随着环境中检测气体浓度的变化,光纤表面涂覆材料的折射率发生变化,最终导致光纤传感特性发生变化,因此可以通过检测光纤光谱变化来检测气体浓度变化。2018 年,Ganesh 等[72]基于银/氧化锌纳米材料制备氨气传感器,该传感器的响应时间和恢复时间均优于氧化锌涂覆的氨气传感器。2019 年,Miliutina 等[73]使用真空溅射法在多模光纤表面镀厚度约 40 nm 的金属镀层,并在表面镀金属有机骨架层(IRMOF-20)来制备氢传感器,制备的氢传感器具有高的响应/吸收率,对氢选择性好,在室温或更低温度下可用,对湿度及 CO_2、CO 和 NO_2 不敏感等特性。2020 年,王旗旗[74]制备了氧化铁涂覆光纤传感器,该传感器对氨气分子具有明显的选择吸收性,其检测灵敏度为未涂覆氧化铁传感器的 11.80 倍。

3.4　生物/化学传感

生物/化学传感是光纤表面等离子体共振技术的重要应用领域[75]。通常在光纤的金属膜层外化学生长、物理沉积或吸附功能膜层,用于化学传感的膜层可与待测物质发生化学反应,导致介电常数发生改变;用于生物传感的膜层可与待测生物分子结合,导致折射率发生变化。这些变化使共振波长产生漂移,通过分析共振波长偏移量可以获得待测物的信息。Verma 等[76]用吡咯涂层和壳聚糖复合材料对镀银/氧化铟锡薄膜的光纤进行改性,制备用于探测污水中镉、铅、银等重金属离子的传感器,该传感器对镉离子高度敏感,但其敏感度随着重金属离子含量的增加而下降,仅适用于低浓度重金属离子探测。Shrivastav 等[77]通过在光纤表面蒸发镀银,再使用红霉素分子印迹作为外涂层来制备红霉素探测传感器,该传感器具有响应时间快、成本低、选择性高等诸多优点,以及具有在线监测和遥感分析能力。

4　结语与展望

金属涂层光纤研究经过几十年的发展取得了一定的成果。制备方法上,确定了以硫酸镍、次磷酸钠、硼酸和丙酸为主要成分的化学镀镀液配方和以硫酸镍、氯化镍、硼酸和十二烷基磺酸钠为主要成分的电镀镀液配方。磁控溅射法和蒸镀法在金属涂层光纤制备上应用相对较少。熔融金属法可以实现光纤拉丝过程中在线制备金属涂层光纤,是光纤产业化的关键。对于金属涂层光纤的温度传感特性等也进行了大量研究,与有机涂层光纤相比,金属涂层光纤的灵敏度有一定程度提高。

目前来看,金属涂层光纤的研究仍存在以下不足:

(1)对金属涂层光纤的评价缺少相应标准,如镀层厚度、致密度、金属涂层与光纤结合力等的评价标准。很多研究采用肉眼与扫描电子显微镜结合的方法来对镀层质量进行评价,但整体仍缺乏具体数值评价。

(2)化学镀预处理使用的含钯离子溶液价格较高,电镀镀液存在污染环境的风险,化学镀和电镀能实现光纤表面金属涂层的制备,但无法实现长距离连续涂覆。化学镀和电镀工艺的改进及如何增加涂覆距离是未来可能的研究方向之一。

(3)熔融金属法可以用于实现长距离金属涂层光纤的制备,但工艺参数与制备光纤质量之间的关系,熔融金属法和其他方法制备光纤的性能差异,金属凝固产生的热应力对光纤性能的影响仍有待研究。

(4)镀铝、镀金、镀铜等金属涂层光纤的使用温度要高于丙烯酸树脂涂层光纤,对金属涂层光纤在高温环境中的稳定性、可靠性研究相对较少。

综上所述,金属涂层光纤未来的前景广阔,但仍需要对其进行更多研究。

参 考 文 献

[1] 刘建霞.复合波导光纤及其特性研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2015.
LIU J X. Composite waveguides fiber and its characteristics[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015 (in Chinese).

[2] 徐洪敏,肖丕强,黄小燕.光纤通信网络子信道快速动态分配方法[J].激光杂志,2021,42(11):128-132.
XU H M, XIAO P Q, HUANG X Y. Fast dynamic allocation method of subchannels in optical fiber communication network[J]. Laser Journal, 2021, 42(11): 128-132 (in Chinese).

[3] AGOSTINO I, DANIELE N, PASQUALEDI P, et al. Strain monitoring of a composite drag strut in aircraft landing gear by fiber Bragg grating sensors[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2019, 19(10): 2239.

[4] 袁桂梅,吴美华,张少飞.光纤传感技术在油井分布式测温系统中的应用[J].中国新通信,2018,20(20):97-102.
YUAN G M, WU M H, ZHANG S F. Application of optical fiber sensing technology in oil well distributed temperature measurement system[J]. China New Telecommunications, 2018, 20(20): 97-102 (in Chinese).

[5] LIDIYA A E, RAJA R V J, PHAM V D, et al. Detecting hemoglobin content blood glucose using surface plasmon resonance in D-shaped photonic crystal fiber[J]. Optical Fiber Technology, 2019, 50: 132-138.

[6] 朱建朝,李湘云,冯亚非,等.分布式光纤传感技术在桥梁静载试验中的应用[J].交通科技,2019(2):36-38+47.
ZHU J C, LI X Y, FENG Y F, et al. Application of distributed optical fiber sensing technology in bridge static load test[J]. Transportation Science & Technology, 2019(2): 36-38+47 (in Chinese).

[7] 李卓玥.面向核电装置中的光纤温度和差压传感器应用研究[D].成都:电子科技大学,2020.
LI Z Y. Research on application of optical fiber temperature and differential pressure sensors in nuclear power plants[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020 (in Chinese).

[8] 张 良.大直径超长预制棒拉丝工艺和光纤性能的研究[D].苏州:苏州大学,2016.
ZHANG L. Study on drawing process and properties of large diameter and ultra long optical fiber preform[D]. Suzhou: Soochow University, 2016 (in Chinese).

[9] 俞 亮,郭浩林,陆国庆,等.耐高温光纤的性能与生产工艺[J].光通信技术,2014,38(6):8-11.
YU L, GUO H L, LU G Q, et al. Production and performance of heat resistant optical fiber[J]. Optical Communication Technology, 2014, 38(6): 8-11 (in Chinese).

[10] KAZUYUKI S, TOMOYUKI H. Heat-resistant optical fiber coated with newly developed UV curable silicone resins[C]//Proc. of the 60th IWCS, 2011: 424-428.

[11] UMA K C R, DHANALAKSHIMI S, KUMAR R, et al. Computational analysis of thermally induced stress in corrosion-resistant metal coated fiber optic sensors for oceanographic application[J]. Optics, 2019, 195: 163097.

[12] TANGONAN G L, WYSOCKI J A, BLAIR G R, et al. Optical, mechanical, and radiation performance of metal-coated fibers at high temperature[J]. 1984: WF6.

[13] 孙可元.耐温光纤生产工艺及应用[J].现代传输,2015(3):42-43.
SUN K Y. Production technology and application of heat-resistant optical fiber[J]. Modern Transmission, 2015(3): 42-43 (in Chinese).

[14] SIMPKINS P, KURKJIAN C R, SCHROEDER C M. Aluminium-coated silica fibres: strength and solderability[J]. Electronics Letters, 1995, 31(9): 747-749.

[15] 滕 睿.石英光纤光栅表面金属化工艺研究[D].大连:大连理工大学,2008.
TENG R. Research on surface metalization of optical fiber grating[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008 (in Chinese).

[16] 杨晓娟,王绍斌.玻璃纤维化学镀的进展[J].纺织科技进展,2008(4):7-8+14.
YANG X J, WANG S B. Developmet of electroless Ni-P plating on glass fibers[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2008(4): 7-8+

14 (in Chinese).

[17] 王彭鹏. 光纤表面金属化工艺的研究[J]. 煤矿机械,2013,34(4):160-161.
WANG P P. Optical fiber surface metallization process[J]. Coal Mine Machinery, 2013, 34(4): 160-161 (in Chinese).

[18] 张文禹. 光纤光栅表面金属化工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
ZHANG W Y. Research on surface metalization of optical fiber grating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006 (in Chinese).

[19] 彭　健. 石英光纤表面的金属化[D]. 南昌:南昌大学,2007.
PENG J. Metallization of surface of quartez optical fiber[D]. Nanchang: Nanchang University, 2007 (in Chinese).

[20] 白立晓. 石英光纤表面化学镀 Ni-P 和电镀 Ni 联合工艺研究[D]. 南昌:南昌大学,2007.
BAI L X. Study on combined technique of electroless plating Ni-P and electroplating Ni on surface of quartz optical fiber[D]. Nanchang: Nanchang University, 2007 (in Chinese).

[21] 姚文历. 光纤光栅表面金属化工艺研究[D]. 济南:山东大学,2013.
YAO W L. Research on surface metallization of optical fiber grating[D]. Jinan: Shandong University, 2013 (in Chinese).

[22] 旷　戈,张济宇,钟赟辉. 光纤表面金属化工艺的研究[J]. 电镀与环保,2004,24(2):32-34.
KUANG G, ZHANG J Y, ZHONG Y H. A study of the metallization on quartz of optical fiber[J]. Electroplating & Pollution Control, 2004, 24(2): 32-34 (in Chinese).

[23] 戴　兴. 金属化在光纤光栅海洋传感器中的应用[D]. 长春:长春理工大学,2013.
DAI X. Employment of metallization in optical fiber marine sensor[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).

[24] 李小甫,余海湖,姜德生,等. 石英玻璃光纤表面化学镀镍[J]. 光学与光电技术,2003,1(2):33-35.
LI X F, YU H H, JIANG D S, et al. Electroless Ni-plating on quartz optical fiber[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2003, 1(2): 33-35 (in Chinese).

[25] 李小甫,姜德生,余海湖,等. 石英光纤表面化学镀镍磷合金工艺[J]. 化工学报,2005,56(1):126-129.
LI X F, JIANG D S, YU H H, et al. Electroless nickel-phosphor plating process on surface of quartz optical fiber[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(1): 126-129 (in Chinese).

[26] 刘宏辉. 真空离子镀技术在电镀工艺中运用[J]. 中国石油和化工标准与质量,2021,41(9):171-172.
LIU H H. Application of vacuum ion plate technology in electroplating proces[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2021, 41(9): 171-172 (in Chinese).

[27] 迟兰州,张声峰,何　为. 石英光纤表面镀镍钴合金工艺研究[J]. 电镀与涂饰,1998,17(4):7-8 +15.
CHI L Z, ZHANG S F, HE W. Study of electroplating of nickel-cobalt on surface of quartz optical fiber[J]. Electroplating & Finishing, 1998, 17(4): 7-8 +15 (in Chinese).

[28] 卫云鸽. 石英光纤化学镀镍技术研究[D]. 成都:电子科技大学,2000.
WEI Y G. Study on electroless nickel plating technology of quartz optical fiber[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2000 (in Chinese).

[29] CHEN D M, DAI X N, TANG Z B. Development of metallized three-directional fibre Bragg grating strain sensor[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1654(1): 012092.

[30] 庄　园,周次明,范　典. 光纤金属涂覆方法研究综述[J]. 激光与光电子学进展,2022,59(5):27-36.
ZHUANG Y, ZHOU C M, FAN D. Review of metal-coated methods for optical fiber[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(5): 27-36 (in Chinese).

[31] 饶春芳. 镍金属化光纤光栅特性研究[D]. 南昌:南昌大学,2012.
RAO C F. A study of features of optical fiber gratings metallized with nickel[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012 (in Chinese).

[32] FOX G R, MULLER C A P, SETTER N, et al. Wavelength tunable fiber Bragg grating devices based on sputter deposited resistive and piezoelectric coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1997, 15(3): 1791-1795.

[33] LI X C, PRINZ F, SEIM J. Thermal behavior of a metal embedded fiber Bragg grating sensor[J]. Smart Materials and Structures, 2001, 10(4): 575-579.

[34] 顾庆昌,程礼友,张万成. 耐高温金属衣层光纤及其热应力分析[J]. 电子工艺技术,2010,31(5):290-292 +309.
GU Q C, CHENG L Y, ZHANG W C. Metal-coated optical fibers with high temperature-resistance and analysis of thermal stresses[J]. Electronics Process Technology, 2010, 31(5): 290-292 +309 (in Chinese).

[35] 王　铭. 气相蒸镀法制备新型无铅双钙钛矿薄膜及光电器件[D]. 成都:电子科技大学,2021.
WANG M. Study on lead-free double perovskites and their optoelectronic devices via vapor deposition processing[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021 (in Chinese).

[36] 杨邦朝,王文生. 薄膜物理与技术[M]. 成都:电子科技大学出版社,1994.
YANG B C, WANG W S. Thin film physics and technology[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 1994 (in

Chinese).

[37] SEKAR R, SHIVANANJU B N, LAKSHMI K P, et al. Dual functional performance of fiber Bragg gratings coated with metals using flash evaporation technique[J]. Optical Fiber Technology, 2012, 18(4): 183-185.

[38] DYSHLYUK A V, MITSAI E V, CHEREPAKHIN A B, et al. Surface plasmon resonance in a bent single-mode fiber with a metallized cladding experimental research[J]. Technical Physics Letters, 2017, 43(8): 727-729.

[39] ARRIDGE R G C, BAKER A A, CRATCHLEY D. Metal coated fibres and fibre reinforced metals[J]. Journal of Scientific Instruments, 1964, 41(5): 259-261.

[40] ARRIDGE R G C, HEYWOOD D. The freeze-coating of filaments[J]. British Journal of Applied Physics, 1967, 18(4): 447-457.

[41] SEO H S, PAEK U C, OH K, et al. Melt coating of tin on silica optical fiber[J]. Journal of Lightwave Technology, 1998, 16(12): 2355-2364.

[42] 美国 Fiberguide 公司."金属涂层"系列镀金镀铝光纤[J].传感器世界,2010,16(10):37.
American Fiberguide Co., Ltd. "Metal coating" series gold-plated and aluminum-plated optical fibers[J]. Sensor World, 2010, 16(10): 37 (in Chinese).

[43] Anonymous Person. Metal-coated fibres. double-cladding designs and more[J]. Nature Photonics, 2011, 5(8): 473.

[44] SCURTI F, MCGARRAHAN J, SCHWARTZ J. Effects of metallic coatings on the thermal sensitivity of optical fiber sensors at cryogenic temperatures[J]. Optical Materials Express, 2017, 7(6): 1754.

[45] 王友军,邢庆立,蔡小妹,等.金属涂层光纤特性的研究[J].中国建材科技,1992,1(3):34-37.
WANG Y J, XING Q L, CAI X M, et al. The study of characteristics of oprtical fibers with metal coating[J]. Chin Building Materials Science & Technology, 1992, 1(3): 34-37 (in Chinese).

[46] 李 好,贺红磊,刘 念,等.石英玻璃光纤金属涂层在线制备工艺[J].红外与激光工程,2022,51(4):376-381.
LI H, HE H L, LIU N, et al. Online preparation technology of quartz glass fiber with metal coating[J]. Infrared and Laser Engineering, 2022, 51(4): 376-381 (in Chinese).

[47] 施晓红.涂金属光纤的工艺和增强机理的研究[J].玻璃纤维,1999(3):38-40.
SHI X H. Study on technology and strengthening mechanism of metal coated optical fiber[J]. Fiber Glass, 1999(3): 38-40 (in Chinese).

[48] 姜晓霞,沈 伟.化学镀理论及实践[M].北京:国防工业出版社,2000.
JIANG X X, SHEN W. Theory and practice of electroless plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000 (in Chinese).

[49] 姜德生,徐海鹏,李小甫.适用于高温的石英光纤表面金属化的研究[J].武汉理工大学学报,2008,30(4):1-4.
JIANG D S, XU H P, LI X F. Research of quartz optic fiber surface metallization for using in high-temperature[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(4): 1-4 (in Chinese).

[50] 殷燕子.耐温光纤布拉格光栅传感器涂层的研究[D].武汉:武汉理工大学,2012.
YIN Y Z. Research on heat resistance coating of optical fiber Bragg grating sensors[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012 (in Chinese).

[51] 张银亮,徒 芸,涂善东.多层金属涂覆光纤的界面结合强度[J].机械工程材料,2016,40(3):6-9+14.
ZHANG Y L, TU Y, TU S D. Interfacial bonding strength of multilayer metal-coated optical fiber[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40(3): 6-9+14 (in Chinese).

[52] BUBNOV M M, DIANOV E M, SEMJONOV S L. Influence of residual water on the strength of metal coated optical fibers[J]. MRS Online Proceedings Library, 1991, 244(1): 97-101.

[53] CICCOTTI M. Stress-corrosion mechanisms in silicate glasses[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(21): 214006.

[54] 杨 珂.金属化光纤光栅抗拉强度及其低温传感特性[D].南昌:南昌大学,2019.
YANG K. Tensile strength and its cryogenic sensing characteristics of the metal coated optic fiber[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019 (in Chinese).

[55] SHIUE S T, YANG C H, CHU R S, et al. Effect of the coating thickness and roughness on the mechanical strength and thermally induced stress voids in nickel-coated optical fibers prepared by electroless plating method[J]. Thin Solid Films, 2005, 485(1-2): 169-175.

[56] 张 颖,赵俊雪,吴 俊,等.偏芯光纤弯曲特性分析[J].光子学报,2017,46(3):114-119.
ZHANG Y, ZHAO J X, WU J, et al. Bendind characteristics analysis of eccentric core optical fiber[J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(3): 114-119 (in Chinese).

[57] PAKDEEVANICH P. Optical fiber sensor based on a polymer optical fiber macro-bend to study thermal expansion of metals[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1027: 012007.

[58] 彭星玲.金属化单模光纤宏弯损耗特性研究[D].南昌:南昌大学,2015.
PENG X L. A study of macrobending loss characteristics of single-mode fibers with metallic coating[D]. Nanchang: Nanchang University, 2015 (in Chinese).

[59] 姜智超.金属化光纤 Bragg 光栅钎焊智能金属结构[D].南昌:南昌大学,2012.

JIANG Z C. Smart metal structure with surface mounted in-fiber Bragg grating by using soldering method[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012 (in Chinese).

[60] LI Y L, YANG K, LI X W. Temperature sensing characteristics of metal coated FBG during dynamic cooling process[J]. Optical Fiber Technology, 2018, 45: 368-375.

[61] 江建锋. 金属化长周期光纤光栅传感机理建模及强度波分复用[D]. 南昌:南昌大学,2018.
JIANG J F. Modeling of metallization long period fiber grating sensing mechanism and intensity wavelength division multiplexing[D]. Nanchang: Nanchang University, 2018 (in Chinese).

[62] SANDLIN S, KINNUNEN T, RÄMÖ J, et al. A simple method for metal re-coating of optical fibre Bragg gratings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3061-3065.

[63] 宋路发. 光纤布拉格光栅金属化保护及温度传感特性[D]. 南昌:南昌大学,2007.
SONG L F. Metalizing protecting and temperature sensing property of fiber Bragg grating[D]. Nanchang: Nanchang University, 2007 (in Chinese).

[64] LI Y L, ZHANG H, FENG Y, et al. A plating method for metal coating of fiber Bragg grating[J]. Chinese Optics Letters, 2009, 7(2): 115-117.

[65] 兰　健. 金属包覆 Bragg 光栅传感器的制备与性能研究[D]. 沈阳:沈阳航空航天大学,2012.
LAN J. Study on preparation and performance of metal-coated Bragg grating sensor[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2012 (in Chinese).

[66] ALEMOHAMMAD H, TOYSERKANI E. Metal embedded optical fiber sensors: laser-based layered manufacturing procedures[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2011, 133(3): 031015.

[67] HSIAO T C, HSIEH T S, CHEN Y C, et al. Metal-coated fiber Bragg grating for dynamic temperature sensor[J]. Optik, 2016, 127(22): 10740-10745.

[68] 王裕波. 光纤传感器激光焊接封装及其热压传感特性[D]. 南昌:南昌大学,2017.
WANG Y B. Temperature and strain sensing properties of fiber optic sensor packaged by laser welding[D]. Nanchang: Nanchang University, 2017 (in Chinese).

[69] LU Y, SHI B, WEI G Q, et al. Application of a distributed optical fiber sensing technique in monitoring the stress of precast piles[J]. Smart Materials and Structures, 2012, 21(11): 115011.

[70] LO Y L, LIN Y C, CHEN Y M. Athermal fibre Bragg grating strain gauge with metal coating in measurement of thermal expansion coefficient[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2005, 117(1): 103-109.

[71] HU W B, CAI H L, YANG M H, et al. Fe-C-coated fibre Bragg grating sensor for steel corrosion monitoring[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1933-1938.

[72] GANESH R S, NAVANEETHAN M, PATIL V L, et al. Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 255: 672-683.

[73] MILIUTINA E, GUSELNIKOVA O, CHUFISTOVA S, et al. Fast and all-optical hydrogen sensor based on gold-coated optical fiber functionalized with metal-organic framework layer[J]. ACS Sensors, 2019, 4(12): 3133-3140.

[74] 王旗旗. 金属/金属氧化物涂覆微光纤传感特性研究[D]. 西安:西安石油大学,2020.
WANG Q Q. Study on sensing characteristics of metal/metal-oxide coated microfiber[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020 (in Chinese).

[75] 马金英,刘铁根,江俊峰,等. 光纤表面等离子体共振传感灵敏度提高研究进展[J]. 中国激光,2021,48(19):99-112.
MA J Y, LIU T G, JIANG J F, et al. Progress in sensitivity enhancement for optical fibre surface plasmon resonance sensing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(19): 99-112 (in Chinese).

[76] VERMA R, GUPTA B D. Detection of heavy metal ions in contaminated water by surface plasmon resonance based optical fibre sensor using conducting polymer and chitosan[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 568-575.

[77] SHRIVASTAV A M, USHA S P, GUPTA B D. Highly sensitive and selective erythromycin nanosensor employing fiber optic SPR/ERY imprinted nanostructure: application in milk and honey[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 90: 516-524.